

# COMPOSITION BASED ON ISOTACTIC POLYPROPYLENE OBTAINED USING METALLOCENE CATALYST AND GRAFTED ISOTACTIC POLYPROPYLENE OBTAINED USING ZIEGLER-NATTA CATALYST

**Publication number:** JP2003183463

**Publication date:** 2003-07-03

**Inventor:** PRADEL JEAN-LAURENT

**Applicant:** ATOFINA

**Classification:**

- international: **B32B27/32; C08F255/00; C08L23/10; C08L51/00; C09J123/10; C08L23/02; C08L23/08; C08L23/16; C08L51/06; B32B27/32; C08F255/00; C08L23/00; C08L51/00; C09J123/00; C08L23/00; C08L51/00; (IPC1-7): C08L23/10; B32B27/32; C08F255/00; C08L51/00**

- european: **C09J123/10**

**Application number:** JP20020299334 20021011

**Priority number(s):** FR20010013107 20011011

**Also published as:**



EP1306406 (A1)



US6884846 (B2)



US2003092844 (A1)



FR2830868 (A1)



CA2407183 (A1)

[more >>](#)

[Report a data error here](#)

## Abstract of **JP2003183463**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a composition suitable as a co-extrusion tie, and a multi-layered structure comprising a layer (L) containing the tie and a layer (J) directly bonded thereto.

**SOLUTION:** The composition comprises an isotactic polypropylene homopolymer or copolymer (miPP) obtained using a metallocene catalyst and a grafted isotactic polypropylene homopolymer or copolymer (zniPP) obtained using a Ziegler-Natta catalyst. The layer (J) can be selected among the following: (1) a layer of a polar resin containing nitrogen or oxygen, for example, polyamide, a saponified product of an ethylene/vinyl acetate copolymer or polyester; (2) a layer of an inorganic oxide formed on a polymer such as polyethylene, polyethylene terephthalate or EVOH; and (3) a layer of a metal or a metalloplastic.

**COPYRIGHT:** (C)2003,JPO

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide



(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号  
特開2003-183463  
(P2003-183463A)

(43)公開日 平成15年7月3日(2003.7.3)

(51)Int.Cl.<sup>7</sup>  
C 0 8 L 23/10  
B 3 2 B 27/32  
C 0 8 F 255/00  
C 0 8 L 51/00

識別記号

F I  
C 0 8 L 23/10  
B 3 2 B 27/32  
C 0 8 F 255/00  
C 0 8 L 51/00

テマコード(参考)  
4 F 1 0 0  
Z 4 J 0 0 2  
4 J 0 2 6

審査請求 有 請求項の数13 OL 外国語出願 (全 38 頁)

(21)出願番号 特願2002-299334(P2002-299334)  
(22)出願日 平成14年10月11日(2002.10.11)  
(31)優先権主張番号 0 1 1 3 1 0 7  
(32)優先日 平成13年10月11日(2001.10.11)  
(33)優先権主張国 フランス(FR)

(71)出願人 591004685  
アトフィナ  
フランス国 92800 ピュトー クール  
ミシュレ 4-8  
(72)発明者 ジャン-ローラン プラデル  
フランス国 27300 ベルネイ リュ ギ  
ヨーム ドウ ラ トゥランブレー (番  
地無し)  
(74)代理人 100092277  
弁理士 越場 隆

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 メタロセン触媒を用いて得られるアイソタクチックポリプロピレンと、チーグラー・ナッタ触媒を用いて得られるアイソタクチックポリプロピレンのグラフト化物とをベースとする組成物

(57)【要約】

【課題】 共押出し用結合剤に適した組成物と、この結合剤を含む層(L)とそれに直接結合した層(J)とを含む多層構造物。

【解決手段】 メタロセン触媒を用いて得られたポリプロピレンのアイソタクチックホモポリマーまたはコポリマー(mIPP)と、チーグラー・ナッタ触媒を用いて得られたグラフトされたポリプロピレンのアイソタクチックホモポリマーまたはコポリマー(znIPP)とから成る組成物。層(J)は下記から選択できる：1) 窒素または酸素を含む極性樹脂、例えばポリアミド、エチレン/酢酸ビニルコポリマー、酸化物またはポリエステル、2) ポリエチレン、ポリエチレンテレフタレートまたはEVOHのようなポリマー上に形成された無機酸化物の層、3) 金属またはメタロプラスチックの層。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 (a) 99～50重量%のメタロセン触媒を用いて得られたポリプロピレンのアイソタクチックホモポリマーまたはコポリマー(A)と、(b) 50～1重量%のポリマーまたはポリマー混合物とからなる組成物であって、このポリマーまたはポリマー混合物は50～100重量%の官能化モノマーがグラフトされたチーグラー・ナッタ触媒を用いて得られたポリプロピレンのアイソタクチックホモポリマーまたはコポリマー(B)と、0～50重量%のポリ(1-ブテン)のホモポリマーまたはコポリマー(C1)、ポリスチレンのホモポリマーまたはコポリマー(C2)、ポリエチレンのホモポリマーまたはコポリマー(C3)およびこれらの混合物の中から選択されるポリマー(C)とから成り、ポリマー(C)には官能化モノマーがグラフトされていることを特徴とする組成物(比率はポリマー(A)、(B)、(C)の全重量に対する比率)。

【請求項2】 官能化モノマーが不飽和モノマーである請求項1に記載の組成物。

【請求項3】 官能化モノマーがアルコキシラン、カルボン酸とその誘導体、酸塩化物、イソシアネート、オキサゾリン、エポキシド、アミンおよび水酸化物からなる群の中から選択される請求項1または2に記載の組成物。

【請求項4】 官能化モノマーが無水マレイン酸である請求項1～3のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項5】 少なくとも1種のポリエチレンのコポリマー(C3)のコモノマーが3～30個の炭素原子を有する $\alpha$ -オレフィン、不飽和カルボン酸のエステル、飽和カルボン酸のビニルエステル、不飽和エポキシド、脂環式グリシジルエステルおよびエーテル、不飽和カルボン酸とその塩および無水物およびジエンの中から選択される請求項1～4のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項6】 ポリエチレン(C3)がメタロセン触媒を用いて得られたLDPE、HDPE、LLDPE、VLDP、PEと、EPRおよびEPDMエラストマーとその混合物、エチレン/アルキル(メタ)アクリレートコポリマー、エチレン/アルキル(メタ)アクリレート/無水マレイン酸コポリマーおよびエチレン/酢酸ビニル/無水マレイン酸コポリマーの中から選択される請求項1～4のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項7】 ポリオレフィン(E)および/またはエラストマ一性を有するポリマー(D)でさらに稀釀されている請求項1～6のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項8】 チーグラー・ナッタ触媒を用いて得られたグラフト化されたポリプロピレンのアイソタクチックホモポリマーまたはコポリマー(B)10重量部に対して、ポリオレフィン(E)および/またはエラストマ一性を有するポリマー(D)の量を20～1000、好ましくは30～500重量部にする請求項7に記載の組成

物。

【請求項9】 ポリオレイン(E)とエラストマ一性を有するポリマー(D)の比率(D)/(E)を0～1、特に0～0.5にする請求項7または8に記載の組成物。

【請求項10】 組成物が共押出し用結合剤に含まれる前記請求項のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項11】 請求項1～10のいずれか一項に記載の組成物の共押出し用結合剤の製造での使用。

【請求項12】 請求項1～10のいずれか一項に記載の組成物からなる層(L)と、この層(L)に直接接着された下記の(1)～(3)の中から選択される層(J)とを有する多層構造物：(1) 窒素または酸素を含む極性樹脂、例えばポリアミド、エチレン/酢酸ビニルコポリマー(EVOH)酸化物またはポリエステルの層、(2)

ポリマー、例えばポリエチレン(P E)、ポリエチレンテレフタレート(PET)またはEVOH上に形成された無機酸化物の層、または(3) 金属またはメタロプラスチックの層。

【請求項13】 層(L)に直接接着されたポリオレフィンをベースにした層(K)を有し、この層(L)が上記の層(K)と層(J)との間に挟まれている請求項1に記載の多層構造物。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、メタロセン触媒を用いて得られるアイソタクチックポリプロピレンと、チーグラー・ナッタ触媒を用いて得られるそれ自体がグラフトされたアイソタクチックポリプロピレンとをベースにした組成物に関するものである。

【0002】 この組成物は共押出し用結合剤として有用である。この共押出し用結合剤は、チーグラー・ナッタ触媒を用いて得られたアイソタクチックポリプロピレンをグラフト化した後に、メタロセン触媒を用いて得られたアイソタクチックポリプロピレンで稀釀し、必要な場合にはさらに少なくとも1種のポリオレフィン(E)または少なくとも1種のエラストマ一特性を有するポリマー(D)または少なくとも1種の(E)と(D)の混合物で希釀して得られる。

【0003】 本発明の共押出し用結合剤は例えば包装用の多層材料の製造で有用である。この包装用多層材料は例えばポリアミド(PA)のホモポリマーまたはコポリマーフィルムと、ポリプロピレン(PP)のホモポリマーまたはコポリマーフィルムとから成り、ポリプロピレンフィルムをポリアミドフィルム上に積層するか、ポリアミドと一緒に共押出する。この共押出し用結合剤はポリプロピレンフィルムとポリアミドフィルムとの間に配置してPAとPPとの接着力を強くする。多層材料の他の例としては3層構造物のPP/結合剤/EVOHまたは5層構造物のPP/結合剤/EVOH/結合剤/PP

Pが挙げられる。ここで、EVOHはエチレンとビニルアルコールとのコポリマーまたは部分的または全体的に酸化されたエチレン／酢酸ビニル(EVA)コポリマーを表す。

#### 【0004】

【従来の技術】ポリプロピレンはカーコスマ化学技術大辞典(Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology)(John Wiley & Sons社)の第4版、Vol.17, 784-819頁、1996年に記載されている。市販のポリプロピレンの部分はチーグラー・ナッタ触媒によって得られるアイソタクチックポリプロピレンから成り、少量のアタクチックポリプロピレンを含む場合もある。

#### 【0005】

【特許文献1】米国特許第5, 235, 149号  
上記米国特許にはアルミ箔と、結合剤層と、ポリプロピレン層とから成る密封具で密閉される包装が記載されている。

【特許文献2】ドイツ国特許第19, 535, 915A号

上記ドイツ国特許にはポリプロピレンフィルムを金属板に接着するためのグラフト化されたポリプロピレンプロックコポリマーが記載されている。

【特許文献3】欧州特許第689, 505号

上記欧州特許には上記に似た構造で、食品の包装の製造に用いられる構造が記載されている。

【特許文献4】欧州特許第658, 139号

上記欧州特許には上記に似た構造で、結合剤が1～10%のコモノマーを含み、Mw/Mn比が2～10で、MFI(メルトフローインデックス)が1～20g/10分(2. 16kgで230℃)のグラフト化されたランダムポリプロピレンコポリマーである構造が記載されている。

#### 【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明者は、メタロセン触媒を用いて得られたポリプロピレンのアイソタクチックホモポリマーまたはコポリマー(以下、mIPP)を用いることによってmIPPを含まない結合剤の場合に比べて粘着性が優れた結合剤を得ることができるということを見出した。チーグラー・ナッタ触媒を用いて得られたポリプロピレンに比べたこのポリプロピレンの利点は共押出し用結合剤として用いた場合の塗布が容易になる点にある。

#### 【0007】

【課題を解決するための手段】本発明の対象は、(a)99～50重量%のメタロセン触媒を用いて得られたポリプロピレンのアイソタクチックホモポリマーまたはコポリマー(A)と、(b)50～1重量%のポリマーまたはポリマー混合物とからなる組成物であって、このポリマーまたはポリマー混合物が50～100重量%の官能化モノマーがグラフトされたチーグラー・ナッタ触媒

を用いて得られたポリプロピレンのアイソタクチックホモポリマーまたはコポリマー(B)と、0～50重量%のポリ(1-ブテン)のホモポリマーまたはコポリマー(C1)、ポリスチレンのホモポリマーまたはコポリマー(C2)、ポリエチレンのホモポリマーまたはコポリマー(C3)およびこれらの混合物の中から選択されるポリマー(C)とから成り、ポリマー(C)には官能化モノマーがグラフトされていることを特徴とする組成物(比率はポリマー(A)、(B)、(C)の全重量に対する比率)にある。

#### 【0008】

【実施の態様】本発明組成物の一つの実施例では官能化モノマーが不飽和である。本発明組成物の一実施例では官能化モノマーをアルコキシラン、カルボン酸とその誘導体、酸塩化物、イソシアネート、オキサゾリン、エポキシド、アミンおよび水酸化物から成る群の中から選択する。本発明組成物の一実施例では官能化モノマーが無水マレイン酸である。

【0009】本発明組成物の一実施例では、少なくとも1種のポリエチレンのコポリマー(C3)のコモノマーが3～30個の炭素原子を有するα-オレフィン、不飽和カルボン酸のエステル、飽和カルボン酸のビニルエステル、不飽和エポキシド、脂環式グリシジルエステルおよびエーテル、不飽和カルボン酸とその塩および無水物およびジエンの中から選択される。本発明組成物の一実施例では、ポリエチレン(C3)はメタロセン触媒を用いて得られたLDPE、HDPE、LLDPE、VLDPE、PEと、EPRおよびEPDMエラストマーとの混合物、エチレン／アルキル(メタ)アクリレートコポリマー、エチレン／アルキル(メタ)アクリレート／無水マレイン酸コポリマーおよびエチレン／酢酸ビニル／無水マレイン酸コポリマーの中から選択される。

【0010】本発明組成物の一実施例では、上記組成物がポリオレフィン(E)および/またはエラストマー性を有するポリマー(D)で稀釈される。本発明組成物の一実施例では、チーグラー・ナッタ触媒を用いて得られた10重量部のグラフト化されたポリプロピレンのアイソタクチックホモポリマーまたはコポリマー(B)に対して上記のポリオレフィン(E)および/またはエラストマー性を有するポリマー(D)の量を20～1000、好ましくは30～500重量部にする。本発明組成物の一実施例では、上記のポリオレイン(E)とエラストマー性を有するポリマー(D)の比率(D)/(E)を0～1、特に0～0.5にする。本発明組成物の一実施例では上記組成物が共押出し用結合剤に含まれる。

【0011】本発明のさらに他の対象は、共押出し用結合剤の製造での上記組成物の使用にある。本発明のさらに他の対象は、上記組成物を含む層(L)と、この層(L)に直接接着された下記の中から選択される層(J)とを有する多層構造物にある：(1)窒素または酸

素を含む極性樹脂、例えばポリアミド、エチレン／酢酸ビニルコポリマー（EVOH）鹹化物またはポリエステルの層、(2) ポリエチレン（PE）、ポリエチレンテレフタレート（PET）またはEVOH等のポリマー上に形成された無機酸化物の層（J）、または(3) 金属またはメタロプラスチックの層（J）。本発明の多層構造物の一実施例では、層（L）に直接接着されたポリオレフィンベースの層（K）をさらに有し、上記の層（L）はこの層（K）と層（J）との間に挟まれている。

【0012】本発明ではメタロセン触媒を用いて得られたポリプロピレンのアイソタクチックホモポリマーまたはコポリマーをベースにした組成物（A）（m<sub>i</sub>PP）が、チーグラー・ナッタ触媒を用いて得られたポリプロピレンのアイソタクチックホモポリマーまたはコポリマー（B）をさらに含み、必要な場合にはgraftされたポリマー（C）をさらに含む。このポリマー（C）はポリ（1-ブテン）のホモポリマーまたはコポリマー（C1）、ポリスチレンのホモポリマーまたはコポリマー（C2）、ポリエチレンのホモポリマーまたはコポリマー（C3）、（C1）と（C2）の混合物、（C1）と（C3）の混合物、（C2）と（C3）の混合物および（C1）、（C2）および（C3）の混合物の中から選択される。

【0013】メタロセン触媒を用いて得られるポリプロピレンのアイソタクチックホモポリマーまたはコポリマー（A）（m<sub>i</sub>PP）とその製造方法は公知であり、本出願人の下記文献に記載されている：

【特許文献5】米国特許第6,214,949号明細書

【特許文献6】米国特許第5,968,854号明細書

【特許文献7】欧州特許第856,525号明細書

【特許文献8】米国特許第5,789,502号明細書

【特許文献9】欧州特許第849,286号明細書

【特許文献10】米国特許第5,561,092号明細書

【特許文献11】欧州特許第802,206号明細書

【特許文献12】欧州特許第581,754号明細書  
上記文献に記載のm<sub>i</sub>PP（A）はエチレン、ブテン、イソブチレンおよび4-メチルペンテンの中から選択される0～10重量%の少なくとも1種のコモノマー含むコポリマーである。

【0014】ポリマー（B）はチーグラー・ナッタ触媒によって得られるポリプロピレンのアイソタクチックホモポリマーまたはコポリマーである。コモノマーとしては下記を挙げることができる：

1) α-オレフィン、好ましくは3～30個の炭素原子を含むα-オレフィン。α-オレフィンの例はポリマー（C3）と同じであるが、上記リスト中のポリプロピ

レンはエチレンに置き代える

2) ジエン。

ポリマー（B）はまたポリプロピレンブロックを含むコポリマーにすることもできる。

【0015】ポリマー（B）の例としては下記が挙げられる：

1) ポリプロピレン

2) ポリプロピレンとEPDMまたはEPRとの混合物。

10 ポリマー（B）は複数のポリマーの混合物にすることができるが、少なくとも50モル%、好ましくは75モル%のプロピレンを含む。

【0016】ポリマー（C3）はポリエチレンのホモポリマーまたはコポリマーから選択される。コモノマーとしては下記リストを挙げることができる：

(1) α-オレフィン、好ましくは3～30個の炭素原子を含むα-オレフィン。コモノマーとして使用可能な3～30個の炭素原子を有するα-オレフィンの例としてはプロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、3-メチル-1-ブテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ペンテン、3-メチル-1-ペンテン、1-オクテン、1-デセン、1-ドデセン、1-テトラデセン、1-ヘキサデセン、1-オクタデセン、1-エイコセン、1-ドコセン、1-テトラコセン、1-ヘキサコセン、1-オクタコセンおよび1-トリアコントエンが挙げられる。これらのα-オレフィンは単独または2種類以上の混合物で使用することができる。

【0017】(2) 不飽和カルボン酸のエステル、例えばアルキル（メタ）アクリレート（アルキル基は1～24個の炭素原子を含む）。アルキルアクリレートまたはメタクリレートの例としてはメチルメタクリレート、エチルアクリレート、n-ブチルアクリレート、イソブチルアクリレートおよび2-エチルヘキシルアクリレートが挙げられる。

(3) 飽和カルボン酸のビニルエステル、例えば酢酸ビニルまたはプロピオン酸ビニル等。

【0018】(4) 不飽和エポキシド。不飽和エポキシドの例としては特に脂肪族グリシジルエステルおよびエーテル、例えばアリルグリシジルエーテル、ビニルグリシジルエーテル、マレイン酸グリシジルとイタコン酸グリシジル、グリシジルアクリレートとメタクリレートおよび脂環式グリシジルエステルおよびエーテル、例えば2-シクロ-ヘキセン-1-イルグリシジルエーテル、ジグリシジルシクロ-ヘキセン-4,5-ジカルボキシレート、グリシジルシクロ-ヘキセン-4-カルボキシレート、グリシジル2-メチル-5-ノルボルネン-2-カルボキシレートおよびジグリシジルエンドーシス-ビシクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボキシレートがある。

【0019】(5) 不飽和カルボン酸とその塩および無水物。不飽和ジカルボン酸無水物の例としては特に無水

マレイン酸、無水イタコン酸、無水シトラコン酸および無水テトラヒドロフタル酸がある。

(6) ジエン、例えば1, 4-ヘキサジエン。

【0020】ポリマー(C3)は複数のコモノマーを含むことができる。ポリマー(C3)は複数のポリマーの混合物にすることができるが、少なくとも50モル%、好ましくは75モル%のエチレンを含むのが有利である。ポリマー(C3)の密度は0.86~0.98g/cm<sup>3</sup>にすることができる。MFI(2.16kg下、190°Cで測定したメルトフローインデックス)は1~1000g/10分にするのが有利である。

【0021】ポリマー(C3)の例としては下記が挙げられる：

- 1) 低密度ポリエチレン(LDPE)
- 2) 高密度ポリエチレン(HDPE)
- 3) 直鎖低密度ポリエチレン(LLDPE)
- 4) 超低密度ポリエチレン(VLDPE)
- 5) メタロセン触媒を用いて得られたポリエチレン、すなわちエチレンと、 $\alpha$ -オレフィン、例えばプロピレン、ブテン、ヘキセンまたはオクテンとを、一般には1種のジルコニウムまたはチタニウム原子とこの金属に結合した2つの環式アルキル分子とから成るモノサイト触媒の存在下で共重合して得られるポリマー。メタロセン触媒は一般に金属に結合した2つのシクロペントジエン環から成る。この触媒は共触媒または活性剤としてのアルミノオキサン、好ましくはメチルアルミノオキサン(MAO)と一緒に用いられることが多い。シクロペントジエンが結合する金属としてハフニウムを用いることもできる。他のメタロセンはIVA、VAおよびVIA族の遷移金属を含むことができる。ランタニド系列の金属を用いることもできる。

【0022】6) EPR(エチレン-プロピレンゴム)のエラストマー

7) EPDM(エチレン-プロピレン-ジエンターポリマー)のエラストマー

8) EPRまたはEPDMを有するポリエチレン混合物

9) エチレン/アルキル(メタ)アクリレートコポリマー(アルキル(メタ)アクリレートは60重量%以下、好ましくは2~40%)

10) 3つのモノマーを共重合して得られるエチレン/アルキル(メタ)アクリレート/無水マレイン酸コポリマー(アルキル(メタ)アクリレートの比率は上記コポリマーの比率と同じで、無水マレイン酸の量は0~10重量%、好ましくは0.2~6重量%)

11) 3つのモノマーを共重合して得られるエチレン/酢酸ビニル/無水マレイン酸のコポリマー(酢酸ビニルの比率は上記コポリマー中のアルキル(メタ)アクリレートの比率に等しく、MAHの比率は上記コポリマーの比率に等しい)

【0023】ポリマー(C2)はポリスチレンまたはスチレンコポリマーから選択される。コモノマーの中では4~8個の炭素原子を含むジエンのコポリマーが挙げられる。ポリマー(C1)は、ポリ(1-ブテン)または1-ブテンとエチレンのコポリマーまたは3~10個の炭素原子を有する別の $\alpha$ -オレフィン(既に挙げたポリプロピレン(B)を除く)の中から選択される。ポリマー(C)および/またはチーグラー・ナッタ触媒を用いて得られたポリプロピレンのホモポリマーまたはコポリマー(B)にグラフトされた官能化モノマーは不飽和である。その例としてはアルコキシラン、カルボン酸とその誘導体、酸塩化物、イソシアネート、オキサゾリン、エポキシド、アミンおよび水酸化物等が挙げられる。

【0024】不飽和基を有するアルコキシランとしては下記を挙げることができる：ビニルトリアルコキシラン  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{Si}(\text{OR})_3$ ; アリルトリアルコキシラン  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{Si}(\text{OR})_3$ ; (メタ)アクリロキシアルキルトリアルコキシラン(または(メタ)アクリルシラン)  $\text{CH}_2=\text{CR}_1-\text{C}\text{O}-\text{O}-\text{Y}-\text{Si}(\text{OR})_3$  [ここで、Rは1~5個の炭素原子を含むアルキル基またはアルコキシ-R<sub>2</sub>OR<sub>3</sub>(ここで、R<sub>2</sub>およびR<sub>3</sub>はR<sub>2</sub>とR<sub>3</sub>の全体に対して5個以下の炭素原子を有するアルキル基)、R<sub>1</sub>は水素またはメチル、Yは1~5個の炭素原子を含むアルキレン]。

【0025】例えばトリメトキシビニルシラン、トリエトキシビニルシラン、トリプロポキシビニルシラン、トリプトキシビニルシラン、トリペントキシビニルシランまたはトリ( $\beta$ -メトキシエトキシ)ビニルシラン等のビニルシラン、トリメトキシアリルシラン、トリエトキシアリルシラン、トリプロポキシアリルシラン、トリプトキシアリルシランまたはトリペントキシアリルシラン等のアリルシラン、アクリロキシメチルトリメトキシラン、メタクリロキシメチルメトキシシラン、アクリロキシエチルトリメトキシシラン、メタクリロキシエチルトリメトキシシラン、アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、アクリロキシブチルトリメトキシシラン、メタクリロキシブチルメトキシシラン、アクリロキシエチルトリエトキシシラン、メタクリロキシエチルトリプロポキシシラン、アクリロキシプロピルトリブトキシシランまたはメタクリロキシプロピルトリペントキシシラン等のアクリルシランを用いることができる。

【0026】これらの混合物を用いることができる。下記を用いるのが好ましい：ビニルトリメトキシラン(VTM0)  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{Si}-(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ ; ビニルトリエトキシシラン(VTE0)  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{Si}-$

$(OCH_2CH_3)_3$ ; ビニルトリメトキシエトキシシラン (VMOEO)  $CH_2=CH-Si-(OCH_2OCH_2CH_3)_3$ ; および (3-(メタクリロキシ)プロピル) トリメトキシシラン  $CH_2=C(CH_3)-C(O)O-(CH_2)_3-Si(OCH_3)_3$

【0027】不飽和カルボン酸の例は2~20個の炭素原子を有する化合物、例えばアクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、フマル酸およびイタコン酸である。これらの酸の官能化誘導体には不飽和カルボン酸の無水物、エステル誘導体、アミド誘導体、イミド誘導体および金属塩(例えばアルカリ金属塩)等がある。特に好ましいグラフト化モノマーは4~10個の炭素原子を有する不飽和ジカルボン酸とその官能化誘導体、特にその無水物である。

【0028】このグラフト化モノマーは例えばマレイン酸、フマル酸、イタコン酸、シトラコン酸、アリルコハク酸、シクロヘキシ-4-エン-1, 2-ジカルボン酸、4-メチレンシクロヘキシ-4-エン-1, 2-ジカルボン酸、ビシクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2, 3ジカルボン酸、x-メチルビシクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2, 2-ジカルボン酸、無水マレイン酸、無水イタコン酸、無水シトラコン酸、無水アリルコハク酸、シクロヘキシ-4-エン-1, 2-無水ジカルボン酸、4-メチレンシクロヘキシ-4-エン-1, 2-無水ジカルボン酸、ビシクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2, 3無水ジカルボン酸、x-メチルビシクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2, 2-無水ジカルボン酸の中から選択することができる。

【0029】その他のグラフト化モノマーの例としては不飽和カルボン酸のC<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>アルキルエステルまたはグリシジルエステル誘導体、例えばメチルアクリレート、メチルメタクリレート、エチルアクリレート、エチルメタクリレート、ブチルアクリレート、ブチルメタクリレート、グリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレート、モノエチルマレート、ジエチルマレート、モノメチルイタコネート、ジエチルイタコネート、不飽和カルボン酸アミド誘導体、例えばアクリルアミド、メタクリルアミド、マレイン酸モノアミド、マレイン酸ジアミド、マレイン酸N-モノエチルアミド、マレイン酸N,N-ジエチルアミド、マレイン酸N-モノブチルアミド、マレイン酸N,N-ジブチルアミド、フマル酸モノアミド、フマル酸ジアミド、フマル酸N-モノエチルアミド、フマル酸N,N-ジエチルアミド、フマル酸N-モノブチルアミド、フマル酸N,N-ジブチルアミド、不飽和カルボン酸のイミド誘導体、例えばマレイミド、N-ブチルマレイミドおよびN-フェニルマレイミド、不飽和カルボン酸の金属塩、例えばソジウムアクリレート、ソジウムメタクリレート、ポタシウムアクリレートおよびポタシウムメタクリレートが挙げられる。

【0030】ポリマー(C)および/またはチーグラー

・ナッタ触媒を用いて得られたポリプロピレンのホモポリマーまたはコポリマー(B)にグラフト化モノマーをグラフトする方法は種々公知である。例えば溶媒の存在下または非存在下で、ラジカル開始剤を用いるか、用いずに、上記組成物を高温すなわち約150°C~300°Cに加熱することでグラフト化を実施できる。この反応に適した溶媒はベンゼン、トルエン、キシレン、クロロベンゼン、クメン等である。

【0031】使用可能な適当なラジカル開始剤はt-ブチルハイドロペルオキシド、クメンハイドロペルオキシド、ジイソプロピルベンゼンハイドロペルオキシド、ジ(t-ブチル)ペルオキシド、t-ブチルクミルペルオキシ、ジクミルペルオキシド、1,3-ビス(t-ブチルペルオキシイソプロピル)ベンゼン、アセチルペルオキシド、ベンゾイルペルオキシド、イソブチリルペルオキシド、ビス(3,5-トリメチルヘキサノイル)ペルオキシドおよびメチルエチルケトンペルオキシドである。

【0032】ポリマー(C)および/またはチーグラー・ナッタ触媒を用いて得られたポリプロピレンのホモポリマーまたはコポリマー(B)をドライな状態または溶融状態で予備混合(preblend)した後に、溶融状態または溶媒中にグラフト化する。材料を装置(例えば押出し機)に別々に供給してグラフト化モノマーおよびラジカル開始剤と接触させ、混合させることもできる。熱可塑性樹脂の分野で一般に用いられる混合機および混練機を用いることができる。グラフト化モノマーの量は適当に選択できるが、好ましくはグラフトされたz n i P P

(B)と任意成分のポリマー(C)とを含む組成物の重量に対して0.01~10重量%、好ましくは0.1~5重量%にする。グラフト化モノマーの量はFTIR分光分析法でコハク酸基を定量して求める。

【0033】チーグラー・ナッタ触媒を用いて得られるアイソタクチックポリプロピレンのグラフト化物(B)は下記のように製造する:

1) 少なくとも(B)と(C1)、(C2)、(C3)およびこれらの混合物の中から選択される必要に応じて用いられる少なくとも一種のポリマー(C)とを含む混合物をグラフトする。有利には(B)の比率をグラフトする混合物の重量の少なくとも50~70重量%にするか、

2) チーグラー・ナッタ触媒を用いて得られたアイソタクチックポリプロピレン(B)をグラフトし、必要に応じてさらに、(B)と、(C1)、(C2)、(C3)およびその混合物の中から選択されるそれ自体がグラフトされた少なくとも1種のポリマー(C)とを混合する。この場合、z n i P P (B)をグラフトするのに用いられるグラフト化モノマーはポリマー(C)をグラフトするのに用いるモノマーと同じでも異なっていてよい。

【0034】次に、チーグラー・ナッタ触媒を用いて得

られたグラフト化アイソタクチックポリプロピレン(B)を、メタロセン触媒を用いて得られたアイソタクチックポリプロピレン(A)で希釈し、必要な場合にはさらに、少なくとも1種のポリオレフィン(E)または少なくとも1種のエラストマーチ性のあるポリマー(D)または少なくとも1種の(E)と(D)の混合物で希釈する。すなわち、本発明はさらに、下記(1)～(3)から成る共押出し用結合剤に関するものである：(1)メタロセン触媒を用いて得られたアイソタクチックポリプロピレン(A)、(2)チーグラー・ナッタ触媒を用いて得られたポリプロピレンのアイソタクチックホモポリマーまたはコポリマー(B)のグラフト化物と、必要に応じて用いられるグラフト化ポリマー(C)、(3)

少なくとも1種の(E)または少なくとも1種のエラストマーチ性のあるポリマー(D)または少なくとも1種の(E)と(D)の混合物。ポリオレフィン(E)はポリマー(C)とメタロセン触媒を用いて得られたアイソタクチックポリプロピレン(A)から選択することができる。

【0035】ポリマー(D)はエラストマーチ性を有するポリマーで、このポリマーは例えば下記に示すことができる：(i)ASTM D412規格でのエラストマーチ、すなわち、室温で長さを2倍に伸ばし、その状態を5分間維持した後に開放した時に元の長さの約10%の範囲内に戻るもの、または(ii)上記特性を厳密には有しないが、伸ばすことができ、元の長さにほぼ戻るポリマー。ポリマー(D)のMFIは0.1～50g/10分にするのが有利である。

【0036】ポリマー(D)の例としては下記が挙げられる：

1) EPR(エチレン/プロピレン/ゴム)ポリマーおよびEPDM(エチレン/プロピレン/ジエン)ポリマー；

2) メタロセン触媒を用いて得られる密度が0.910g/cm<sup>3</sup>以下のポリエチレン；

3) VLDPE型のポリエチレン(超低密度)；

【0037】4) スチレンのエラストマーチ、例えばSBRエラストマーチ(スチレン/ブタジエンゴム)、スチレン/ブタジエン/スチレンブロックコポリマー(SBS)、スチレン/エチレン/ブテン/スチレンブロックコポリマー(SEBS)およびスチレン/イソブレン/スチレンブロックコポリマー(SIS)；

5) エチレンと少なくとも1種の不飽和カルボン酸エステルとのコポリマー((C3)に関して既に説明したもの)；

6) エチレンと少なくとも1種の不飽和カルボン酸のビニルエステルのコポリマー((C3)に関して既に説明したもの)。

【0038】メタロセン触媒を用いて得られたアイソタクチックポリプロピレン(A)と必要に応じて用いるポ

リオレフィン(E)および/または少なくとも1種のエラストマーチ性のあるポリマー(D)の量は、10重量部のグラフト化したチーグラー・ナッタ触媒を用いて得られたアイソタクチックポリプロピレン(B)に対して20～1000重量部、好ましくは60～500重量部にするのが有利である。メタロセン触媒を用いて得られたアイソタクチックポリプロピレン(A)はポリオレフィン(E)に対して0～1、特に0～0.5の重量比で使用するのが好ましい。本発明の結合剤は各成分をバス

(BUSS、登録商標)式2軸スクリュー押出し機、混合機またはロールミルで溶融混合する熱可塑性樹脂の一般的な方法で製造できる。本発明結合剤には種々の添加剤、例えば抗酸化剤、紫外線防止剤、静電防止剤、色素、染料、核剤、充填剤、スリップ剤、潤滑剤、難燃剤および粘着防止剤を含むことができる。

【0039】本発明の多層構造物は上記結合剤を含む層(L)と、これに直接結合した層(J)とが含まれ、層(J)は下記の層にことができる：(i)酸素または窒素を含む極性樹脂の層、(ii)コポリマー、例えばポリエチレン(P E)、ポリエチレンテレフタート(P E T)またはエチレン/ビニルアルコール(E V O H)上に形成した無機酸化物の層、または(iii)金属またはメタロプラスチックの層。

【0040】層(J)の好ましい極性樹脂の例はポリアミド樹脂、酸化したエチレン/酢酸ビニルコポリマーおよびポリエステルである。極性樹脂としては主鎖中に長鎖のアミド基の構造単位を有するポリアミド、例えばPA-6、PA-6,6、PA-6,10、PA-11、PA-6/6,6およびPA-12や、エチレン含有率が約15～60モル%のエチレン/酢酸ビニルコポリマーを酸化して得られる酸化度が約90～100モル%の酸化エチレン/酢酸ビニルコポリマーまたはポリエチレンナフテナートおよびこれらの樹脂の混合物が挙げられる。

【0041】無機酸化物は例えばP E、P E TまたはE V O H層上に形成したシリカにことができる。この場合の本発明の構造は、本発明組成物を含む結合剤層と、これに直接結合したSiO<sub>2</sub>(またはSiO<sub>x</sub>)の層と、この層の上に配置されたP E、P E TまたはE V O Hの層とから成る。金属層は例えばアルミニウム、鉄、銅、錫およびニッケル等の金属またはこれらの金属の少なくとも一種を主成分として含む合金のフィルムまたは板である。フィルムまたは板の厚さは例えば約0.01～0.2mmにする。一般に、金属層に本発明組成物を含む結合剤を被覆する前に金属層の表面を脱脂する。上記の層(J)をメタロプラスチックの層、例えばアルミニウムで被覆されたP E Tフィルムにすることもできる。上記構造に他の層を組み合せても本発明の範囲から逸脱するものではない。

【0042】本発明はさらに、ポリオレインベースの層

(K)に結合剤層(L)が形成されていない側に上記の層(J)を組み合せて得られる層(J)と(K)がバインダー層(L)で接着された構造物にも関するものである。ここで定義される構造は層(K)／層(L)／層(J)の形である。層(K)のポリオレフィンは前記ポリマー(C)から選択できる。この構造物は包装材料、例えば硬質中空体、例えばフラスコ、壇またはジャー、軟質バッグまたは多層フィルム等に用いられる。

【0043】本発明の構造物は本発明組成物を含む結合剤を用いた下記構成にすることができる：

- 1) 層(F)／層(L)／層(E)／層(L)／層(F)：P E／結合剤／E V O H／結合剤／P EまたはP P／結合剤／E V O H／結合剤／P P
- 2) 層(F)／層(L)／層(E)：P E／結合剤／E V O HまたはP E／結合剤／P AまたはP P／結合剤／P A。

これらの構造物および包装材料は共押出し、積層、押しブロー成形および被覆によって製造することができる。

#### 【0044】

【実施例】以下の実施例および比較例では下記化合物を用いた：

m i P P 1：3. 5%のエチレンを含むメタロセン触媒を用いて得られたポリプロピレンのアイソタクチックコポリマー、密度=0. 900 g/cm<sup>3</sup>、MFI=7 g/10分(230°C、2. 16 kg)

m i P P 2：3. 5%のエチレンを含むメタロセン触媒を用いて得られたポリプロピレンのアイソタクチックコポリマー、密度=0. 900 g/cm<sup>3</sup>、MFI=8 g/10分(230°C、2. 16 kg)

m i P P 3：5%のエチレンを含むメタロセン触媒を用いて得られたポリプロピレンのアイソタクチックコポリマー、密度=0. 900 g/cm<sup>3</sup>、MFI=2. 5 g/10分(230°C、2. 16 kg)

【0045】P P 3 0 2 0 G N 3：チーグラー・ナッタ触媒(z n i P P)を用いて得られたランダムポリプロピレンコポリマー、密度=0. 900 g/cm<sup>3</sup>、MVI(メルトボリュームインデックス)=2 cm<sup>3</sup>/10分(230°C、2. 16 kg)

P P t e r p o：ランダムポリプロピレンターポリマー、密度=0. 900 g/cm<sup>3</sup>、MVI=5 cm<sup>3</sup>/10分(230°C、2. 16 kg)

M A H：無水マレイン酸

P P A M 2：2. 5%のM A Hを含む無水マレイン酸をグラフトされたポリプロピレン、MFI=4.0 g/10分(190°C、325 kg)

L L D P E：直鎖低密度ポリエチレン、密度=0. 900 g/cm<sup>3</sup>、MFI=3 g/10分(190°C、2. 16 kg)。

E P R：エチレン／プロピレンゴム、密度=0. 870 g/cm<sup>3</sup>、MFI=5 g/10分(190°C、2. 16 kg)。

m P E：メタロセン触媒を用いて得られたポリエチレン、密度=0. 870 g/cm<sup>3</sup>、MFI=5 g/10分(190°C、2. 16 kg)。

【0046】各組成物はレイストリツツ(Leistritz、登録商標)型の2軸スクリュー押出し機で製造した。押出し機は8つの領域(Z 1～Z 8)を有する。領域Z 8がグラフト化された生成物が吐出される押出し機の端部になる。当業者に公知の通常の温度で実施する。2つの別々の重量測定装置を介して領域Z 1から無水マレイン酸とグラフト化されたポリプロプレンとを導入する。

【0047】領域Z 2で定量ポンプを用いてラジカル開始剤(そのまままたは適切な溶媒で稀釈して)を導入する。領域Z 3、Z 4およびZ 5の温度は、少なくとも領域Z 6に達するまでにラジカル開始剤の9. 9%が反応するのに十分な温度にする。用いた開始剤は2, 5-ジメチル-2, 5-(ジ-tert-ブチルペルオキシ)ヘキサンまたはD H B P(ルブロックス、Luperox 101、登録商標)である。ラジカル開始剤、溶剤および未反応の無水マレイン酸の残りは領域Z 6で真空脱氣する。領域Z 8から出る押出し流量は毎時12～15 kgに設定したスクリュー速度によって変化する。レース(lace)は冷却後に粒状化する。

【0048】P P／結合剤／E V O H／結合剤／P Pで構成される一連の5層構造を注型法で製造した。ここで、

- 1) P Pはチーグラー・ナッタ触媒で得られたアイソタクチックポリプロピレン(z n i P P)の層、
- 2) 結合剤は【表1】に記載の組成物から成る層(C P 1～C P 4は比較例1～4、E X 1～E X 3は本発明の実施例1～3)、
- 3) E V O Hはエチレン／ビニルアルコールコポリマーの層を示し、各層の厚さはそれぞれ20/10/10/10/50 μmである。

【0049】10 μmの結合剤層と10 μmのE V O H層との間[20 μmのP P層の方向(ケース1)]および、10 μmの結合剤層と10 μmのE V O H層との間

[50 μmのP P層の方向(ケース2)]の剥離力を測定した。t=0日目(構造物の製造直後)およびt=8日目(構造物製造後8日後)における引張速度200 m/minの剥離力がN/15 mmで表されている。【表2】には結合剤組成物(重量%単位)、t=0日目およびt=8日目の引張強度、およびt=0日目(δ0)およびt=8日目(δ8)の標準偏差(δ)が示してある。

#### 【0050】

【表1】

	結合剤の組成					
	(A) PP 3020GN3	(%) 74	(E) LLDPE	(%) 20	(B) PPAM2	(%) 6
CP1	PP 3020GN3	74	LLDPE	20	PPAM2	6
CP2	PP 3020GN3	74	EPR	20	PPAM2	6
CP3	PP 3020GN3	74	mPE	20	PPAM2	6
CP4	PP Terpo	74	mPE	20	PPAM2	6
EX1	miPP 1	74	mPE	20	PPAM2	6
EX2	miPP 2	74	mPE	20	PPAM2	6
EX3	miPP 3	74	mPE	20	PPAM2	6

【0051】

\* \* 【表2】

	ケース 1				ケース 2			
	t = 0 での 剥離力 (N/15 mm)	$\sigma_0$	t = 8 での 剥離力 (N/15 mm)	$\sigma_8$	t = 0 での 剥離力 (N/15 mm)	$\sigma_0$	t = 8 での 剥離力 (N/15 mm)	$\sigma_8$
CP1	4.99	0.61	6.33	0.39	1.83	0.06	3.27	0.1
CP2	5.69	0.35	7.3	0.12	2.6	0.11	4.28	0.22
CP3	5.71	0.62	7.3	0.4	2.76	0.15	4.20	0.33
CP4	5.75	0.1	6.69	0.05	2.4	0.1	4.35	0.05
EX1	5.44	0.09	6.94	0.07	2.63	0.04	4.91	0.04
EX2	5.6	0.13	7.02	0.12	2.73	0.07	4.87	0.14
EX3	5.76	0.29	7.11	0.25	2.60	0.05	4.02	0.08

フロントページの続き

F ターム(参考) 4F100 AA17B AB01B AK03C AK04A  
AK04B AK05A AK06A AK07A  
AK09A AK12A AK41B AK42B  
AK46B AK63A AK64A AK69B  
AL01A AL04A AL05A AN02A  
BA01A BA02 BA03 BA07  
BA10B BA10C JL08A YY00A  
4J002 BB03Z BB12W BB15Z BN04X  
BN04Y BN05X BN05Y BN06Y  
BN07Y BN20Y BP01Z  
4J026 AA12 AA13 AA14 AA31 AA38  
AA45 AA55 AC02 BA25 BA34  
BA38 BA43 DA17 DB02 DB15  
GA09

【外国語明細書】

**1. Title of Invention**

COMPOSITION BASED ON ISOTACTIC POLYPROPYLENE OBTAINED  
BY METALLOCENE CATALYSIS AND ON GRAFTED ISOTACTIC  
POLYPROPYLENE OBTAINED BY ZIEGLER-NATTA CATALYSIS

**2. Claims**

1. Composition comprising:

- 99 to 50% by weight of isotactic polypropylene homo- or copolymer obtained by metallocene catalysis (A);  
- 50 to 1% of a polymer or a blend of polymers, the said polymer or blend of polymers comprising from 50 to 100% by weight of isotactic polypropylene homo- or copolymer obtained by Ziegler-Natta catalysis (B) grafted by a functionalized monomer and from 0 to 50% by weight of polymer (C) chosen from poly(1-butene) homo- or copolymer (C1), polystyrene homo- or copolymer (C2), polyethylene homo- or copolymer (C3) and their blends, the said polymer (C) being itself grafted by a functionalized monomer, the percentages being based on the total of the polymers (A), (B) and (C).

2. Composition according to Claim 1, characterized in that the functionalized monomer is unsaturated.

3. Composition according to either of Claims 1 and 2, characterized in that the functionalized monomer is taken from the group consisting of alkoxy silanes, carboxylic acids and their derivatives, acid chlorides, isocyanates, oxazolines, epoxides, amines and hydroxides.

4. Composition according to one of Claims 1 to 3, characterized in that the functionalized monomer is maleic anhydride.

5. Composition according to one of Claims 1 to 4, characterized in that at least one comonomer of the polyethylene copolymer (C3) is chosen from  $\alpha$ -olefins having from 3 to 30 carbon atoms, esters of unsaturated carboxylic acids, vinyl esters of saturated carboxylic acids, unsaturated epoxides, alicyclic glycidyl esters and ethers, unsaturated carboxylic acids, their salts and their anhydrides, and dienes.

6. Composition according to one of Claims 1 to 4, characterized in that the polyethylene (C3) is chosen from LDPE, HDPE, LLDPE, VLDPE, PE obtained by metallocene catalysis, EPR and EPDM elastomers and their blends, ethylene/alkyl (meth)acrylate copolymers, ethylene/alkyl (meth)acrylate/maleic anhydride copolymers and ethylene/vinyl acetate/maleic anhydride copolymers.

7. Composition according to one of Claims 1 to 6, characterized in that it is diluted in a polyolefin (E) and/or a polymer with an elastomeric nature (D).

8. Composition according to Claim 7, in which the amount of polyolefin (E) and/or of polymer with an elastomeric nature (D) is advantageously from 20 to 1 000 and preferably 30 to 500 parts (by weight)

per 10 parts of grafted isotactic polypropylene homo-  
or copolymer obtained by Ziegler-Natta catalysis (B).

9. Composition according to Claim 7 or 8,  
in which the proportions of polyolefin (E) and of  
polymer with an elastomeric nature (D) are such that  
the ratio (D)/(E) is between 0 and 1 and more  
particularly between 0 and 0.5.

10. Composition according to one of the  
preceding claims, characterized in that it is included  
in a coextrusion tie.

11. Use of the composition according to one  
of the claims 1 to 9 for manufacturing a coextrusion  
tie.

12. Multilayer structure comprising a layer  
(L) comprising a composition according to any one of  
the preceding claims and, directly attached to the said  
layer (L):

- a nitrogen-comprising or oxygen-comprising  
polar layer (J), such as a layer of polyamide resin, of  
saponified copolymer of ethylene and of vinyl acetate  
(EVOH) or of polyester; or

- a layer (J) of an inorganic oxide deposited  
on a polymer, such as PE, poly(ethylene terephthalate)  
(PET) or EVOH; or

- a metal or metalloplastic layer (J).

13. Structure according to Claim 11,  
comprising a polyolefin-based layer (K) directly  
attached to the layer (L), the layer (L) thus being  
sandwiched between the said layer (K) and the layer  
(J).

### 3. Detailed Description of Invention

The present invention relates to a composition comprising an isotactic polypropylene obtained by metallocene catalysis and an isotactic polypropylene obtained by Ziegler-Natta catalysis which is itself grafted. This composition is of use as coextrusion tie.

The coextrusion tie comprises grafted isotactic polypropylene obtained by Ziegler-Natta catalysis, diluted in isotactic polypropylene obtained by metallocene catalysis and optionally diluted in at least one polyolefin (E) or in at least one polymer with an elastomeric nature (D) or in at least one blend of (E) and (D).

This coextrusion tie is of use, for example, in the manufacture of multilayer materials for packaging. Mention may be made of materials comprising a film of polyamide (PA) homo- or copolymer and a film of polypropylene (PP) homo- or copolymer, it being possible for the polypropylene film to be laminated onto the polyamide film or coextruded with the polyamide. The coextrusion tie is positioned between the polypropylene film and the polyamide film for good adhesion of the PA and of the PP. These multilayer materials can be three-layer structures PP/tie/EVOH or five-layer structures PP/tie/EVOH/tie/PP in which EVOH

denotes a copolymer of ethylene and of vinyl alcohol or a partially or completely saponified ethylene/vinyl acetate (EVA) copolymer.

Polypropylene is described in Kirk-Othmer, Encyclopaedia of Chemical Technology, 4th edition, Vol. 17, pages 784-819, John Wiley & Sons, 1996.

Virtually all polypropylene sold is composed essentially of isotactic polypropylene obtained by Ziegler-Natta catalysis possibly containing a small amount of atactic polypropylene.

Patent US 5 235 149 discloses packagings closed by caps composed of an aluminium sheet, of a tie layer and of a polypropylene layer. The tie layer of the cap is composed of various polymers grafted with acrylic acid or maleic anhydride; the polymers can be chosen from polyethylene, polypropylene, copolymers of ethylene and of vinyl acetate and copolymers of ethylene and of methyl acrylate.

Patent DE 19 535 915 A discloses a grafted polypropylene block copolymer for adhesively bonding polypropylene films to metal sheets.

Patent EP 689 505 discloses structures similar to those disclosed in the above patent but which are used to prepare food packagings.

Patent EP 658 139 discloses structures similar to those disclosed in the preceding patent but the tie is a grafted random polypropylene copolymer

comprising from 1 to 10% of comonomer, the Mw/Mn ratio is between 2 and 10 and the MFI (Melt Flow Index) is between 1 and 20 g/10 min (at 230°C under 2.16 kg).

It has now been found that the isotactic polypropylene homo- or copolymer obtained by metallocene catalysis, subsequently abbreviated to miPP, makes it possible to obtain tie compositions exhibiting an adhesion comparable to, indeed even better than, that of the ties not comprising miPP. This polypropylene has an applicative advantage in comparison with the polypropylene obtained by Ziegler-Natta catalysis when it is used in coextrusion ties.

A subject-matter of the invention is a composition comprising:

- 99 to 50% by weight of isotactic polypropylene homo- or copolymer obtained by metallocene catalysis (A);
- 50 to 1% of a polymer or a blend of polymers, the said polymer or blend of polymers comprising from 50 to 100% by weight of isotactic polypropylene homo- or copolymer obtained by Ziegler-Natta catalysis (B) grafted by a functionalized monomer and from 0 to 50% by weight of polymer (C) chosen from poly(1-butene) homo- or copolymer (C1), polystyrene homo- or copolymer (C2), polyethylene homo- or copolymer (C3) and their blends, the said polymer (C) being itself grafted by a functionalized monomer,

the percentages being based on the total of the polymers (A), (B) and (C).

According to an embodiment of the composition, the functionalized monomer is unsaturated.

According to an embodiment of the composition, the functionalized monomer is taken from the group consisting of alkoxy silanes, carboxylic acids and their derivatives, acid chlorides, isocyanates, oxazolines, epoxides, amines and hydroxides.

According to an embodiment of the composition, the functionalized monomer is maleic anhydride.

According to an embodiment of the composition, at least one comonomer of the polyethylene copolymer (C3) is chosen from  $\alpha$ -olefins having from 3 to 30 carbon atoms, esters of unsaturated carboxylic acids, vinyl esters of saturated carboxylic acids, unsaturated epoxides, alicyclic glycidyl esters and ethers, unsaturated carboxylic acids, their salts and their anhydrides, and dienes.

According to an embodiment of the composition, the polyethylene (C3) is chosen from LDPE, HDPE, LLDPE, VLDPE, PE obtained by metallocene catalysis, EPR and EPDM elastomers and their blends, ethylene/alkyl (meth)acrylate copolymers, ethylene/alkyl (meth)acrylate/maleic anhydride copolymers and ethylene/vinyl acetate/maleic anhydride

copolymers.

According to an embodiment of the composition, the latter is diluted in a polyolefin (E) and/or a polymer with an elastomeric nature (D).

According to an embodiment of the composition, the amount of polyolefin (E) and/or of polymer with an elastomeric nature (D) is advantageously from 20 to 1 000 and preferably 30 to 500 parts (by weight) per 10 parts of grafted isotactic polypropylene homo- or copolymer obtained by Ziegler-Natta catalysis (B).

According to an embodiment of the composition, the proportions of polyolefin (E) and of polymer with an elastomeric nature (D) are such that the ratio (D)/(E) is between 0 and 1 and more particularly between 0 and 0.5.

According to an embodiment of the composition, the latter is included in a coextrusion tie.

The invention concerns also the use of the composition above for manufacturing a coextrusion tie.

Another subject-matter of the invention is a multilayer structure comprising a layer (L) comprising a composition as described above and, directly attached to the said layer (L):

- a nitrogen-comprising or oxygen-comprising polar layer (J), such as a layer of polyamide resin, of

saponified copolymer of ethylene and of vinyl acetate (EVOH) or of polyester; or

- a layer (J) of an inorganic oxide deposited on a polymer, such as PE, poly(ethylene terephthalate) (PET) or EVOH; or

- a metal or metalloplastic layer (J).

According to an embodiment of the structure, the latter comprises a polyolefin-based layer (K) directly attached to the layer (L), the layer (L) thus being sandwiched between the said layer (K) and the layer (J).

The composition based on isotactic polypropylene homo- or copolymer obtained by metallocene catalysis (A), abbreviated to miPP, additionally comprises at least one grafted isotactic polypropylene homo- or copolymer obtained by Ziegler-Natta catalysis (B) and optionally a grafted polymer (C), the said polymer (C) being chosen from poly(1-butene) homo- or copolymer (C1), polystyrene homo- or copolymer (C2), polyethylene homo- or copolymer (C3), the blend of (C1) and (C2), the blend of (C1) and (C3), the blend of (C2) and (C3) and the blend of (C1), (C2) and (C3).

The isotactic polypropylene homo- or copolymer obtained by metallocene catalysis (A), abbreviated to miPP, and the systems which make possible its synthesis are disclosed in the following

references of the Applicant Company: US 6 214 949, US 5 968 854, EP 856 525, US 5 789 502, EP 849 286, EP 802 206, US 5 561 092 and EP 581 754.

The miPP (A) can, according to the above references, be a copolymer comprising between substantially 0 and 10% by weight of at least one comonomer chosen from ethylene, butene, isobutylene and 4-methylpentene.

As regards the polymer (B), it is an isotactic polypropylene homo- or copolymer obtained by Ziegler-Natta catalysis. Mention may be made, as comonomers, of:

- $\alpha$ -olefins, advantageously those having from 3 to 30 carbon atoms. Examples of such  $\alpha$ -olefins are the same as for (C3), except that polypropylene is replaced by ethylene in the list below,
- dienes.

The polymer (B) can also be a copolymer comprising polypropylene blocks.

Mention may be made, as example of polymer (B), of:

- polypropylene,
- blends of polypropylene and of EPDM or of EPR.

Advantageously, the polymer (B), which can be a blend of several polymers, comprises at least 50 mol% and preferably 75 mol% of propylene.

As regards the polymer (C3), it is chosen from polyethylene homo- or copolymers.

Mention may be made, as comonomers, of the following list:

-  $\alpha$ -olefins, advantageously those having from 3 to 30 carbon atoms. Examples of  $\alpha$ -olefins having 3 to 30 carbon atoms comprise propylene, 1-butene, 1-pentene, 3-methyl-1-butene, 1-hexene, 4-methyl-1-pentene, 3-methyl-1-pentene, 1-octene, 1-decene, 1-dodecene, 1-tetradecene, 1-hexadecene, 1-octadecene, 1-eicosene, 1-docosene, 1-tetracosene, 1-hexacosene, 1-octacosene and 1-triacontene. These  $\alpha$ -olefins can be used alone or as a mixture of two or of more than two.

- esters of unsaturated carboxylic acids, such as, for example, alkyl (meth)acrylates, it being possible for the alkyls to have up to 24 carbon atoms. Examples of alkyl acrylate or methacrylate are in particular methyl methacrylate, ethyl acrylate, n-butyl acrylate, isobutyl acrylate or 2-ethylhexyl acrylate.

- vinyl esters of saturated carboxylic acids, such as, for example, vinyl acetate or propionate.

- unsaturated epoxides. Examples of unsaturated epoxides are in particular: aliphatic glycidyl esters and ethers, such as allyl glycidyl ether, vinyl glycidyl ether, glycidyl maleate, glycidyl itaconate, glycidyl acrylate or glycidyl methacrylate, and alicyclic glycidyl esters and ethers, such as

2-cyclohexen-1-yl glycidyl ether, diglycidyl cyclohexene-4,5-dicarboxylate, glycidyl cyclohexene-4-carboxylate, glycidyl 2-methyl-5-norbornene-2-carboxylate and diglycidyl endo-cis-bicyclo[2.2.1]hept-5-ene-2,3-dicarboxylate.

- unsaturated carboxylic acids, their salts and their anhydrides. Examples of unsaturated dicarboxylic acid anhydrides are in particular maleic anhydride, itaconic anhydride, citraconic anhydride and tetrahydrophthalic anhydride,

- dienes, such as, for example, 1,4-hexadiene.

The polymer (C3) can comprise several comonomers.

Advantageously, the polymer (C3), which can be a blend of several polymers, comprises at least 50 mol% and preferably 75 mol% of ethylene. The density of (C3) is between 0.86 and 0.98 g/cm<sup>3</sup>. The MFI (abbreviation of Melt flow Index, here measured at 190°C under 2.16 kg) is advantageously between 1 and 1 000 g/10 min.

Mention may be made, as example of polymers (C3), of:

- low density polyethylene (LDPE)
- high density polyethylene (HDPE)
- linear low density polyethylene (LLDPE)
- very low density polyethylene (VLDPE)

- polyethylene obtained by metallocene catalysis, that is to say the polymers obtained by copolymerization of ethylene and of  $\alpha$ -olefin, such as propylene, butene, hexene or octene, in the presence of a single-site catalyst generally composed of a zirconium or titanium atom and of two cyclic alkyl molecules bonded to the metal. More specifically, the metallocene catalysts are usually composed of two cyclopentadiene rings bonded to the metal. These catalysts are frequently used with aluminoxanes as cocatalysts or activators, preferably methylaluminoxane (MAO). Hafnium can also be used as metal to which the cyclopentadiene is attached. Other metallocenes can include transition metals from Groups IVA, VA and VIA. Metals from the lanthanide series can also be used.

- EPR (ethylene/propylene rubber) elastomers;
- EPDM (ethylene/propylene/diene) elastomers;
- blends of polyethylene with an EPR or an EPDM;
- ethylene/alkyl (meth)acrylate copolymers which can comprise up to 60% by weight of alkyl (meth)acrylate and preferably from 2 to 40%;
- ethylene/alkyl (meth)acrylate/maleic anhydride copolymers obtained by copolymerization of the three monomers, the proportions of alkyl (meth)acrylate being identical to those above, the amount of maleic anhydride being from 0 to 10% and

preferably from 0.2 to 6% by weight;

- ethylene/vinyl acetate/maleic anhydride copolymers obtained by copolymerization of the three monomers, the proportions of vinyl acetate being the same as those of alkyl (meth)acrylate in the above copolymers and the proportions of MAH being the same as those in the above copolymers.

As regards the polymer (C2), it is chosen from polystyrene or styrene copolymers. Mention may be made, among the comonomers, by way of example, of dienes having from 4 to 8 carbon atoms.

As regards the polymer (C1), it is chosen from poly(1-butene) or the copolymers of 1-butene with ethylene or another  $\alpha$ -olefin having from 3 to 10 carbon atoms, except the polypropylene (B) already mentioned.

As regards the monomer grafted to the polymer (C) and/or to the polypropylene homo- or copolymer obtained by Ziegler-Natta catalysis (B), it is unsaturated. Moreover, that a monomer said functionalized meaning that it comprises at least one chemical function. Mention may be made, by way of example, of alkoxy silanes, carboxylic acids and their derivatives, acid chlorides, isocyanates, oxazolines, epoxides, amines or hydroxides.

Mention may be made, among alkoxy silanes carrying an unsaturation, of:

- vinyltrialkoxy silanes  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{Si}(\text{OR})_3$ ;

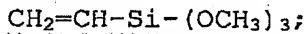
- allyltrialkoxy silanes  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{Si}(\text{OR})_3$ ;
- (meth)acryloxyalkyltrialkoxy silanes (or  
(meth)acrylsilanes)

$\text{CH}_2=\text{CR}_1-\text{CO-O-Y-Si}(\text{OR})_3$  in which: R is an alkyl having from 1 to 5 carbon atoms or an alkoxy - $\text{R}_2\text{OR}_3$  in which  $\text{R}_2$  and  $\text{R}_3$  are alkyls having at most 5 carbon atoms for the combination of  $\text{R}_2$  and  $\text{R}_3$ ;  $\text{R}_1$  is a hydrogen or a methyl; Y is an alkylene having from 1 to 5 carbon atoms.

Use is made, for example, of vinylsilanes, such as trimethoxyvinylsilane, triethoxyvinylsilane, tripropoxyvinylsilane, tributoxyvinylsilane, tripentoxylvinylsilane or tris( $\beta$ -methoxyethoxy)vinylsilane, allylsilanes, such as trimethoxyallylsilane, triethoxyallylsilane, tripropoxyallylsilane, tributoxyallylsilane or tripentoxallylsilane, or acrylsilanes, such as acryloxymethyltrimethoxysilane, methacryloxymethylmethoxysilane, acryloxyethyltrimethoxysilane, methacryloxymethylmethoxysilane, acryloxyethyltrimethoxysilane, methacryloxyethyltrimethoxysilane, acryloxypropyltrimethoxysilane, methacryloxypropyltrimethoxysilane, acryloxybutyltrimethoxysilane, methacryloxybutylmethoxysilane, acryloxyethyltriethoxysilane, methacryloxyethyltripropoxysilane, acryloxypropyltributoxysilane or methacryloxypropyltripentoxysilane.

Use may also be made of mixtures of these products. Use is preferably made of:

- vinyltrimethoxysilane (VTMO)



- vinyltriethoxysilane  
(VTEO)  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{Si}-(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3$ ;
- vinyltrimethoxyethoxysilane (VTMOEO)  
 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{Si}-(\text{OCH}_2\text{OCH}_2\text{OCH}_3)_3$ ; and
- (3-(methacryloxy)propyl)trimethoxysilane  
 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{C}(\text{O})\text{O}-(\text{CH}_2)_3-\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$

Examples of unsaturated carboxylic acids are those having 2 to 20 carbon atoms, such as acrylic, methacrylic, maleic, fumaric and itaconic acids. The functional derivatives of these acids comprise, for example, the anhydrides, the ester derivatives, the amide derivatives, the imide derivatives and the metal salts (such as the alkali metal salts) of the unsaturated carboxylic acids.

Unsaturated dicarboxylic acids having 4 to 10 carbon atoms and their functional derivatives, particularly their anhydrides, are particularly preferred grafting monomers.

These grafting monomers comprise, for example, maleic, fumaric, itaconic, citraconic, allylsuccinic, cyclohex-4-ene-1,2-dicarboxylic, 4-methylcyclohex-4-ene-1,2-dicarboxylic, bicyclo[2.2.1]hept-5-ene-2,3-dicarboxylic and x-methylbicyclo[2.2.1]hept-5-ene-2,3-dicarboxylic acids and maleic, itaconic, citraconic, allylsuccinic, cyclohex-4-ene-1,2-dicarboxylic, 4-methylenecyclohex-4-ene-1,2-dicarboxylic, bicyclo[2.2.1]hept-5-ene-2,3-dicarboxylic and x-methylbicyclo[2.2.1]hept-5-ene-2,2-dicarboxylic anhydrides.

Examples of other grafting monomer comprise

C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> alkyl esters or glycidyl ester derivatives of unsaturated carboxylic acids, such as methyl acrylate, methyl methacrylate, ethyl acrylate, ethyl methacrylate, butyl acrylate, butyl methacrylate, glycidyl acrylate, glycidyl methacrylate, monoethyl maleate, diethyl maleate, monomethyl fumarate, dimethyl fumarate, monomethyl itaconate and diethyl itaconate; the amide derivatives of unsaturated carboxylic acids, such as acrylamide, methacrylamide, maleic monoamide, maleic diamide, maleic N-monoethylamide, maleic N,N-diethylamide, maleic N-monobutylamide, maleic N,N-dibutylamide, fumaric monoamide, fumaric diamide, fumaric N-monoethylamide, fumaric N,N-diethylamide, fumaric N-monobutylamide and fumaric N,N-dibutylamide; the imide derivatives of unsaturated carboxylic acids, such as maleimide, N-butylmaleimide and N-phenylmaleimide; and metal salts of unsaturated carboxylic acids, such as sodium acrylate, sodium methacrylate, potassium acrylate and potassium methacrylate.

Various known processes can be used to graft a grafting monomer onto the polymer (C) and/or onto the polypropylene homo- or copolymer obtained by Ziegler-Natta catalysis (B).

For example, this can be carried out by heating it at high temperature, approximately 150°C to approximately 300°C, in the presence or absence of a

solvent, with or without a radical initiator.

Appropriate solvents which can be used in this reaction are benzene, toluene, xylene, chlorobenzene or cumene, inter alia.

Appropriate radical initiators which can be used comprise t-butyl hydroperoxide, cumene hydroperoxide, diisopropylbenzene hydroperoxide, di(t-butyl) peroxide, t-butyl cumyl peroxide, dicumyl peroxide, 1,3-bis(t-butylperoxyisopropyl)benzene, acetyl peroxide, benzoyl peroxide, isobutyryl peroxide, bis(3,5,5-trimethylhexanoyl) peroxide and methyl ethyl ketone peroxide.

The polymer (C) and/or the polypropylene homo- or copolymer obtained by Ziegler-Natta catalysis (B) can be dry or melt preblended and can then be grafted in the molten state or in solution in a solvent. They can also be added separately to a device for bringing into contact and blending (for example, an extruder) with the grafting monomer and the radical initiator. Use may be made of the usual mixing and blending devices of the thermoplastics industry.

The amount of grafting monomer can be appropriately chosen but it is preferably from 0.01 to 10%, preferably 0.1 to 5%, with respect to the weight of the composition comprising zniPP (B) and optionally comprising the polymer (C) to be grafted. The amount of grafted monomer is determined by quantitatively

determining the succinic functional groups by FTIR spectroscopy.

The grafted isotactic polypropylene obtained by Ziegler-Natta catalysis (B) is manufactured:

- either by grafting a blend comprising at least (B) and optionally at least one polymer (C) chosen from (C1), (C2), (C3) and their blend.

Advantageously, the proportion of (B) is at least 50% and preferably 70% by weight of the blend to be grafted;

- or by grafting the isotactic polypropylene obtained by Ziegler-Natta catalysis (B) and then optionally blending it with at least one polymer (C) itself grafted and chosen from (C1), (C2), (C3) and their blend. In this case, the grafting monomer used to graft the zniPP (B) can be identical to or different from that used to graft the polymer (C).

This grafted isotactic polypropylene obtained by Ziegler-Natta catalysis (B) is then diluted in isotactic polypropylene obtained by metallocene catalysis (A) and optionally in at least one polyolefin (E) or one polymer with an elastomeric nature (D) or in a blend of (E) and (D).

This is because the invention also relates to a coextrusion tie comprising:

- isotactic polypropylene obtained by metallocene catalysis (A);

- grafted isotactic polypropylene homo- or copolymer obtained by Ziegler-Natta catalysis (B) and optionally grafted polymer (C); and

- at least one polyolefin (E) or at least one polymer with an elastomeric nature (E) or at least one blend of (E) and (D).

The polyolefin (E) can be chosen from polymers (C) and isotactic polypropylene obtained by metallocene catalysis (A).

The polymer (D) is a polymer with an elastomeric nature, that is to say that it can be:

- (i) an elastomer in the sense of Standard ASTM D412, meaning that it can be drawn at ambient temperature to two times its width, can be held thus for 5 minutes and can then return to its starting size, to within less than about 10%, when it is released; or

- (ii) a polymer which does not have exactly the above characteristics but which can be drawn and can return substantially to its starting size.

The MFI of (D) is advantageously between 0.1 and 50 g/10 min.

Mention may be made, as example of polymers (D), of:

- EPR (ethylene/propylene rubber) polymers and EPDM (ethylene/propylene/diene) polymers;

- polyethylenes obtained by metallocene catalysis and with a density of less than 0.910 g/cm<sup>3</sup>;

- polyethylenes of VLDPE type (very low density);

- styrene elastomers, such as SBR (styrene/butadiene rubber) elastomers, styrene/butadiene/styrene (SBS) block copolymers, styrene/ethylene/butene/styrene (SEBS) block copolymers and styrene/isoprene/styrene (SIS) block copolymers;

- copolymers of ethylene and of at least one ester of unsaturated carboxylic acid (already defined above for (C3));

- copolymers of ethylene and of at least one vinyl ester of saturated carboxylic acid (already defined above for (C3)).

The amount of isotactic polypropylene obtained by metallocene catalysis (A) and optionally of polyolefin (E) and/or of polymer with an elastomeric nature (D) can be from 20 to 1 000 and preferably 60 to 500 parts (by weight) per 10 parts of grafted isotactic polypropylene obtained by Ziegler-Natta catalysis (B). Use is advantageously made of the isotactic polypropylene obtained by metallocene catalysis (A) and the polyolefin (E). The preferred proportions are such that the ratio of the amount of polyolefin (E) to the isotactic polypropylene obtained by metallocene catalysis (A) is between 0 and 1 and more particularly between 0 and 0.5.

The tie of the invention can be manufactured

by the usual means for thermoplastics by melt blending the various constituents in Buss® twin-screw extruders, mixers or roll mills.

The tie of the invention can also comprise various additives, such as antioxidants, ultraviolet absorbers, antistatic agents, pigments, dyes, nucleating agents, fillers, slip agents, lubricants, flame retardants and antiblocking agents.

As regards the multilayer structure according to the present invention, it comprises a layer (L) comprising the abovedescribed tie and, directly attached to this layer, a layer (J) which can be:

- (i) a layer of oxygen-comprising or nitrogen-comprising polar resin,
- (ii) a layer of an inorganic oxide deposited on a polymer, such as polyethylene (PE), poly(ethylene terephthalate) (PET) or ethylene/vinyl alcohol (EVOH) copolymer, or
- (iii) a metal or metalloplastic layer.

Examples of polar resins which are preferred in the layer (J) are polyamide resins, a saponified copolymer of ethylene and of vinyl acetate, and polyesters.

More specifically, these polar resins comprise synthetic long-chain polyamides having structural units of the amide group in the main chain, such as PA-6, PA-6,6, PA-6,10, PA-11 and PA-12; a

saponified copolymer of ethylene and of vinyl acetate having a degree of saponification of approximately 90 mol% to 100 mol%, obtained by saponifying an ethylene/vinyl acetate copolymer having an ethylene content from approximately 15 mol% to approximately 60 mol%; polyesters, such as poly(ethylene terephthalate), poly(butylene terephthalate) or poly(ethylene naphthenate); and blends of these resins.

The layer of inorganic oxide can, for example, be silica, deposited on a layer of PE, of PET or of EVOH. In this case, the structure according to the invention therefore successively comprises: a tie layer comprising the composition according to the invention attached to an  $\text{SiO}_2$  (or  $\text{SiO}_x$ ) layer, itself deposited on a layer of PE, of PET or of EVOH.

The metal layer can, for example, be a film or a sheet of a metal, such as aluminium, iron, copper, tin and nickel, or an alloy containing at least one of these metals as predominant constituent. The thickness of the film or of the sheet is, for example, from approximately 0.01 to approximately 0.2 mm. It is common practice to degrease the surface of the metal layer before laminating the tie according to the invention thereon. This layer (J) can also be a metallocplastic layer, such as, for example, a sheet of PET covered with aluminium.

It would not be departing from the scope of

the invention if the preceding structure were combined with other layers.

The invention also relates to the preceding structure combined with a polyolefin-based layer (K) on the side of the tie layer (L) which has remained free, the tie layer (L) thus making possible the adhesion of the layers (J) and (K) to one another. The structure defined here is of the form Layer (K)/Layer (L)/Layer (J). The polyolefin of the layer (K) can be chosen from the polymers (C) defined above.

These structures are of use in preparing packagings, for example rigid hollow bodies, such as bottles or jars, flexible bags or multilayer films.

The structures according to the invention are, for example, of the following form, with the tie comprising the composition according to the invention:

- Layer (K)/Layer (L)/Layer (J)/Layer (L)/Layer (K): PE/tie/EVOH/tie/PE or PP/tie/EVOH/tie/PP or PE/tie/EVOH/tie/PP
- Layer (K)/Layer (L)/Layer (J): PE/tie/EVOH or PE/tie/PA or PP/tie/PA

These structures and these packagings can be manufactured by coextrusion, lamination, extrusion-blow moulding and coating.

The following products were used in carrying out the following tests and comparative tests:

**mIPP 1:** Isotactic polypropylene copolymer

obtained by metallocene catalysis, comprising 3.5% of ethylene.

Density = 0.900 g/cm<sup>3</sup>, MFI = 7 g/10 min (at 230°C under 2.16 kg).

**miPP 2:** Isotactic polypropylene copolymer obtained by metallocene catalysis, comprising 3.5% of ethylene.

Density = 0.900 g/cm<sup>3</sup>, MFI = 8 g/10 min (at 230°C under 2.16 kg).

**miPP 3:** Isotactic polypropylene copolymer obtained by metallocene catalysis, comprising 5% of ethylene.

Density = 0.900 g/cm<sup>3</sup>, MFI = 2.5 g/10 min (at 230°C under 2.16 kg).

**PP 3020 GN3:** Random polypropylene copolymer obtained by Ziegler-Natta catalysis (zniPP).

Density = 0.900 g/cm<sup>3</sup>, MVI (Melt Volume Index) = 2 cm<sup>3</sup>/10 min (at 230°C under 2.16 kg).

**PP terpo:** Random polypropylene terpolymer.

Density = 0.900 g/cm<sup>3</sup>, MVI = 5 cm<sup>3</sup>/10 min (at 230°C under 2.16 kg).

**MAH:** Maleic anhydride.

**PPAM2:** Polypropylene grafted with maleic anhydride, comprising 2.5% of MAH.

MFI = 40 g/10 min (at 190°C under 325 g).

**LLDPE:** Linear low density polyethylene.

Density = 0.900 g/cm<sup>3</sup>, MFI = 3 g/10 min (at

190°C under 2.16 kg).

EPR: Ethylene/Propylene Rubber.

Density = 0.870 g/cm<sup>3</sup>, MFI = 5 g/10 min (at 190°C under 2.16 kg).

mPE: Polyethylene obtained by metallocene catalysis.

Density = 0.870 g/cm<sup>3</sup>, MFI = 5 g/10 min (at 190°C under 2.16 kg).

The products are manufactured in a corotating twin-screw extruder of Leistritz® type.

The extruder comprises 8 regions numbered Z1 to Z8, the region Z8 being situated at the end of the extruder where the grafted products exit. The processing is carried out at the usual temperatures known to a person skilled in the art.

The maleic anhydride and the polypropylene to be grafted are introduced into the region Z1 via two separate weight metering devices.

The radical initiator, pure or diluted in an appropriate solvent, is introduced via a metering pump into the region Z2. The temperatures in the regions Z3, Z4 and Z5 are at least sufficient for 99.9% of the radical initiator to react before the region Z6. The initiator used is 2,5-dimethyl-2,5-di(tert-butylperoxy)hexane or DHBP (Luperox® 101). The residues from the radical initiator, the solvent and the unreacted maleic anhydride are degassed under vacuum in

the region Z6.

The throughput for extrusion at the outlet of the region Z8 varies, according to the screw rate imposed, between 12 and 15 kg/h. The lace is granulated after cooling.

Cast technology was then used to produce a structure comprising 5 layers, successively and respectively PP/tie/EVOH/tie/PP, in which:

- PP denotes a layer of isotactic polypropylene obtained by Ziegler-Natta catalysis (zniPP),

- tie denotes a layer comprising the composition defined in Table 1 with CP1 to CP4, the comparatives from 1 to 4 and EX1 to EX3, the examples from 1 to 3 according to the invention, and

- EVOH denotes a layer of ethylene/vinyl alcohol copolymer.

The thicknesses of the successive layers are respectively, in  $\mu\text{m}$ : 20/10/10/10/50.

The peel strength between the 10- $\mu\text{m}$  tie layer and the 10- $\mu\text{m}$  EVOH layer, in the direction of the 20- $\mu\text{m}$  PP layer (CASE 1), and between the 10- $\mu\text{m}$  tie layer and the 10- $\mu\text{m}$  EVOH layer, in the direction of the 50- $\mu\text{m}$  PP layer (CASE 2), was subsequently measured.

The peel strength is expressed in N/15 mm at a drawing rate of 200 mm/min at  $t=0$ , that is to say immediately after the structure has been prepared, and

at  $t=8$ , that is to say 8 days after the structure has been prepared. The tie compositions in % by weight, the peel strengths at  $t=0$  and  $t=8$  days, and the standard deviations ( $\sigma$ ) at  $t=0$  ( $\sigma_0$ ) and  $t=8$  days ( $\sigma_8$ ) are given in Table 2.

TABLE 1

	Composition of the Tie					
	(A) PP 3020GN3	(%) 74	(E) LLDPE	(%) 20	(B) PPAM2	(%) 6
CP1	PP 3020GN3	74	LLDPE	20	PPAM2	6
CP2	PP 3020GN3	74	EPR	20	PPAM2	6
CP3	PP 3020GN3	74	mPE	20	PPAM2	6
CP4	PP Terpo	74	mPE	20	PPAM2	6
EX1	miPP 1	74	mPE	20	PPAM2	6
EX2	miPP 2	74	mPE	20	PPAM2	6
EX3	miPP 3	74	mPE	20	PPAM2	6

TABLE 2

	CASE 1				CASE 2			
	Peel strength at $t=0$ (N/15 mm)	$\sigma_0$	Peel strength at $t=8$ (N/15 mm)	$\sigma_8$	Peel strength at $t=0$ (N/15 mm)	$\sigma_0$	Peel strength at $t=8$ (N/15 mm)	$\sigma_8$
CP1	4.99	0.61	6.33	0.39	1.83	0.06	3.27	0.1
CP2	5.69	0.35	7.3	0.12	2.6	0.11	4.28	0.22
CP3	5.71	0.62	7.3	0.4	2.76	0.15	4.20	0.33
CP4	5.75	0.1	6.69	0.05	2.4	0.1	4.35	0.05
EX1	5.44	0.09	6.94	0.07	2.63	0.04	4.91	0.04
EX2	5.6	0.13	7.02	0.12	2.73	0.07	4.87	0.14
EX3	5.76	0.29	7.11	0.25	2.60	0.05	4.02	0.08

## 1. Abstract

The present invention relates to a composition comprising isotactic polypropylene homo- or copolymer obtained by metallocene catalysis (A), abbreviated to miPP, and isotactic polypropylene homo- or copolymer obtained by Ziegler-Natta catalysis (B), abbreviated to zniPP, and grafted. It also relates to a coextrusion tie comprising such a composition.

It also relates to a multilayer structure comprising a layer (L) comprising the preceding tie and, directly attached to this layer:

- a nitrogen-comprising or oxygen-comprising polar layer (J), such as a layer of polyamide resin, of saponified ethylene/vinyl acetate copolymer (EVOH) or of polyester;
- a layer (J) of an inorganic oxide deposited on a polymer, such as polyethylene (PE), poly(ethylene terephthalate) (PET) or EVOH; or
- a metal or metalloplastic layer (J).

## 2. Representative Drawings

NONE